

ARTICLE PRINCIPAL RECOUVRANT EN PARTIE LA
THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Madame **Josette PAGÈS-NELSON**

pour obtenir

le grade de Docteur-ès-Sciences

Sujet de la Thèse:

Mesures et interprétation d'effets magnétoélectriques
dans des solutions aqueuses d'électrolytes.

Soutenue le

24 JUIN 1969

devant la Commission d'Examen

MM. MAGNAN Président

Mme. CHEMLA
MERGAULT } Examineurs
LAFORGUE }



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41551519_0007

LABORATOIRE DE PHYSIQUE GÉNÉRALE, GROUPE DE PHYSIQUE DES LIQUIDES IONIQUES
FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
Tour 12, 9, Quai Saint-Bernard, Paris 5^e

ÉTUDE D'UNE FORCE ÉLECTROMOTRICE MAGNÉTO-ÉLECTRIQUE DANS UN MILIEU IONIQUE AU MOYEN DE L'ÉQUATION DE TRANSFERT DE BOLTZMANN

Par

JOSETTE PAGES-NELSON

RÉSUMÉ

La résolution de l'équation de Boltzmann par la méthode d'itération fournit une expression de la f. e. m. magnéto-électrique dans un milieu ionique. Cette expression est

appliquée, en exemple, au cas particulier des solutions électrolytiques : elle rend alors compte de toutes les propriétés expérimentales de la f. e. m. mesurée.

SUMMARY

Boltzmann's equation of transport is applied to the study of magnetoelectric effects on ionic media composed of ions and neutral molecules.

Part one : the choice of a simple model, for the cross section of ion-neutral collisions, allows to solve the equation of transport by the iteration method, in the case of a given kind of ions.

Part two : the application of the results which have been obtained, to a medium including both positive and negative ions, leads to expressions of the studied effects.

Part three : assuming the medium to be locally neutral, one reaches simple relations that account for the experimental results obtained with electrolytic solutions ; what justifies especially in this case, the chosen model.

Nous remercions M. P. MERGAULT, Maître de Recherche au C. N. R. S., qui nous a proposé cette étude, pour ses précieux conseils.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6^e)

INTRODUCTION

L'équation de transfert de Boltzmann est la base de calculs classiques d'effets magnéto-électriques dans les conducteurs électroniques et les plasmas [1] [2] [3].

Elle peut aussi être appliquée aux milieux ioniques (constitués d'ions et de molécules neutres, ou d'agglomérats de telles molécules, comme les solutions aqueuses d'électrolytes par exemple).

Nous allons étudier l'effet magnéto-électrique qui apparaît, suivant l'axe des y , dans ces milieux, lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique continu, constant, d'axe Ox , et soumis à un champ magnétique également continu et constant, d'axe Oz (fig. 1).

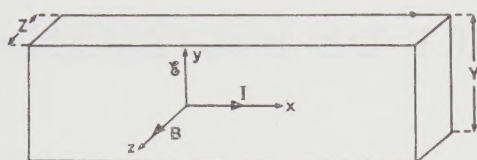


FIG. 1.

Dans une première partie, nous appliquons la méthode d'itération à la résolution de l'équation de transfert, pour une espèce d'ions donnée. Nous supposons que les ions obéissent à la statistique classique et que leur

mouvement s'effectue librement. Autrement dit, à l'équilibre et en l'absence de tout champ de force extérieur, la fonction de distribution F est celle de Maxwell Boltzmann, à la température considérée. Les interactions des ions et des neutres (molécules ou agglomérats de molécules) sont prises exclusivement sous forme collisionnelle. Cependant, pour tenir compte du fait que les ions peuvent être « encagés » quand leur énergie cinétique n'est pas assez grande, nous supposons que la section efficace des collisions ions-neutres subit une discontinuité pour une valeur déterminée W de l'énergie cinétique des ions. En dessous de cette valeur W , la section efficace de collision des ions est beaucoup plus grande que lorsque l'énergie cinétique est supérieure à W . Cette hypothèse simplifie les calculs et conduit à des résultats intéressants. Parmi ceux-ci, l'expression de la mobilité montre que W présente une certaine analogie avec l'énergie d'activation de conductibilité telle qu'elle est définie dans la littérature.

L'application des relations obtenues aux diverses espèces d'ions présentes, nous permet, dans une seconde partie, d'établir les expressions qui lient le phénomène étudié aux différents paramètres, et de calculer la valeur numérique, dans notre modèle, de l'énergie W de chaque porteur de charge.

Enfin, une troisième partie concerne la vérification expérimentale des expressions déterminées théoriquement, et les calculs numériques.

I. Résolution de l'équation de transfert pour une espèce donnée d'ions

1. Principales notations :

E = champ électrique suivant la direction Ox .
 $\mathcal{E}$ = champ électrique suivant la direction Oy .
 B = induction du champ magnétique.
 I = intensité du courant électrique suivant la direction Ox .
 Y = largeur de l'échantillon.
 Z = épaisseur de l'échantillon.
 γ = conductibilité spécifique du milieu.
 F = fonction de distribution des ions d'une espèce donnée.
 f = fonction de distribution, des ions d'une espèce donnée, normalisée à 1.
 f_0 = fonction de distribution de Maxwell.
 u = vitesse d'un ion suivant la direction Ox .
 $\bar{u}$ = vitesse moyenne des ions, suivant la direction Ox .
 v = vitesse d'un ion suivant la direction Oy .
 $\bar{v}$ = vitesse moyenne des ions, suivant la direction Oy .

μ = mobilité moyenne des ions.
 t = temps.
 T = température absolue.
 m = masse de l'ion.
 n = nombre, par unité de volume, des ions de l'espèce considérée.
 Q = charge des ions de l'espèce considérée.
 N = nombre, par unité de volume, des molécules ou des agglomérats de molécules neutres.
 σ = section efficace de collision.
 k = constante de Boltzmann.

$$p^2 = \frac{mu^2}{2kT} \quad q^2 = \frac{mv^2}{2kT}$$

$$r^2 = p^2 + q^2 \quad w^2 = \frac{2kT}{m}$$

$$\bar{E} = \frac{QE}{mw} \quad \bar{\mathcal{E}} = \frac{Q\mathcal{E}}{mw} \quad \bar{B} = \frac{QB}{m}$$

2. **Écriture de l'équation de transfert** (références, par exemple [2] [3] [4] [5] [6]). — Le problème est à deux dimensions (z correspondant à l'axe du champ magnétique, n'intervient pas). T , E , B , sont indépendants de x , y et de t .

1) **Équation de transfert dans le cas général.** — Soit F la fonction de distribution des ions d'un type donné; soit f la fonction de distribution de ces ions, normalisée à 1 :

$$F = nf; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f du dv = 1; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} F du dv = n.$$

f_0 étant la fonction de distribution de Maxwell,

$$f_0(u, v) = \frac{m}{2\pi kT} \exp \left[-\frac{m(u^2 + v^2)}{2kT} \right], \quad (1)$$

nous posons $f = f_0 \varphi$ et allons chercher à déterminer la fonction φ qui représente l'écart de la fonction f par rapport à la fonction f_0 .

Si $\vec{r}$ est le vecteur de position (de module r), et $\vec{c}$ la vitesse d'un ion, l'équation de transfert de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{DF}{Dt} \equiv \frac{\partial F}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla}_r F + \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla}_c F = \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}$$

où $\vec{\gamma}$ désigne le vecteur accélération dû aux forces extérieures. La longueur de l'échantillon suivant Ox est supposée assez grande pour que $\frac{\partial}{\partial x} = 0$. On a :

$$\begin{aligned} \frac{DF}{Dt} \equiv \frac{\partial F}{\partial t} + v \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{Q}{m} (E + v B) \frac{\partial F}{\partial u} \\ + \frac{Q}{m} (\mathcal{E} - uB) \frac{\partial F}{\partial v} = \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} \end{aligned} \quad (2)$$

2) **Détermination du terme $\left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}$** — Limitons-nous

au cas où la concentration des ions est bien inférieure à celle des neutres. Nous pouvons alors négliger les collisions entre ions et ne prendre en considération que les collisions entre ions et neutres. Soit alors $P(uv \rightarrow u'v')$ la probabilité, par unité de temps, de passage d'un quelconque des ions de l'état uv à l'état $u'v'$; « l'équation maîtresse » du principe du bilan détaillé permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = \int_{-\infty}^{+\infty} F(u'v') \cdot P(u'v' \rightarrow uv) du' dv' \\ - F(uv) \int_{-\infty}^{+\infty} P(uv \rightarrow u'v') du' dv' \end{aligned} \quad (3)$$

Il est logique de supposer que les neutres ont une masse beaucoup plus grande que celle des ions et que les collisions ion-neutre sont inélastiques : après un choc, l'ion repart avec une vitesse ($u'v'$) isotrope et indépendante

de sa vitesse (uv) avant le choc. Le principe du bilan détaillé permet alors d'écrire :

$$P(uv \rightarrow u'v') = \Phi(uv) \times \beta(u'v')$$

où $\Phi(uv)$ représente la probabilité, par unité de temps, qu'ont les ions d'une espèce donnée de pénétrer dans l'espace (du, dv) et $\beta(u'v')$ celle qu'ont les ions de sortir de l'espace (du', dv'). (3) devient alors :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = \beta(uv) \int_{-\infty}^{+\infty} F(u'v') \cdot \Phi(u'v') du' dv' \\ - F(uv) \cdot \Phi(uv) \int_{-\infty}^{+\infty} \beta(u'v') du' dv'. \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \beta(u'v') du' dv' = 1,$$

et à l'équilibre : $\left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = 0$, $F = F_0$, d'où :

$$\beta(u, v) = \frac{F_0(uv) \Phi(uv)}{\int_{-\infty}^{+\infty} F_0(u'v') \cdot \Phi(u'v') du' dv'}$$

et

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = F_0(uv) \cdot \Phi(uv) \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F(u'v') \cdot \Phi(u'v') du' dv'}{\int_{-\infty}^{+\infty} F_0(u'v') \cdot \Phi(u'v') du' dv'} \\ - F(uv) \cdot \Phi(uv) \end{aligned} \quad (4)$$

3) **Équation de transfert complète.** — Cette équation s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} \frac{DF}{Dt} \equiv \frac{\partial F}{\partial t} + v \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{Q}{m} (E + vB) \frac{\partial F}{\partial u} + \frac{Q}{m} (\mathcal{E} - uB) \frac{\partial F}{\partial v} \\ = F_0 \Phi \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F \Phi du dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} F_0 \Phi du dv} - F \Phi \end{aligned} \quad (5)$$

3. **Mise sous forme sans dimension de l'équation de transfert.** — Pour simplifier les calculs ultérieurs, nous allons mettre l'équation sous forme sans dimension, avant de la résoudre.

1) **Premier membre de l'équation de transfert.** — Introduisons de nouvelles variables p, q, r, ω , telles que :

$$p^2 = \frac{mu^2}{2kT} \quad q^2 = \frac{mv^2}{2kT} \quad r^2 = p^2 + q^2 \quad \omega = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

et pour simplifier l'écriture posons :

$$\bar{E} = \frac{QE}{m\omega} \quad \bar{\mathcal{E}} = \frac{Q\mathcal{E}}{m\omega} \quad \bar{B} = \frac{QB}{m}.$$

Nous obtenons à partir de (1) :

$$f_0(pq) dp dq = \frac{1}{\pi} \exp(-r^2) dp dq \quad (6)$$

et pour le premier membre de l'équation de transfert (2)

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \omega q \frac{\partial F}{\partial y} + (\bar{E} + q\bar{B}) \frac{\partial F}{\partial p} + (\bar{E} - p\bar{B}) \frac{\partial F}{\partial q}.$$

2) **Deuxième membre de l'équation de transfert.** — La probabilité par unité de temps, Φ , a la dimension de l'inverse d'un temps et dépend de r^2 . Posons :

$$\frac{1}{\Phi} = \tau G(r^2)$$

où τ est un temps et G une fonction sans dimension. (4) s'écrit :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \frac{1}{\tau G} \left[-F + F_0 \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F}{G} dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F_0}{G} dp dq} \right].$$

3) **Équation de transfert complète.** — Les deux paragraphes précédents vont nous permettre de ramener l'équation de transfert à une équation en φ . (5) devient :

$$\frac{DF}{Dt} = \frac{1}{\tau G} \left[-F + F_0 \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F}{G} dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F_0}{G} dp dq} \right]$$

soit :

$$\tau G \frac{D(n f_0 \varphi)}{Dt} = -n f_0 \varphi + n f_0 \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0 \varphi}{G} dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0}{G} dp dq}$$

$$\tau G \left[\frac{D\varphi}{Dt} + \varphi \frac{DLn}{Dt} + \varphi \frac{DLf_0}{Dt} \right] = -\varphi + \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0 \varphi}{G} dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0}{G} dp dq}$$

$$\frac{DLn}{Dt} = \frac{\partial Ln}{\partial t} + \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y}$$

$$\frac{DLf_0}{Dt} = (\bar{E} + q\bar{B}) \frac{\partial Lf_0}{\partial p} + (\bar{E} - p\bar{B}) \frac{\partial Lf_0}{\partial q} = -2(p\bar{E} + q\bar{E})$$

Finalement l'équation de transfert peut être mise sous la forme suivante :

$$\tau G \left[\frac{D\varphi}{Dt} + \varphi \left(-2p\bar{E} - 2q\bar{E} + \frac{\partial Ln}{\partial t} + \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \right]$$

$$= -\varphi + \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0 \varphi}{G} dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0}{G} dp dq}$$

soit l'équation en φ :

$$\varphi = 2\tau G \varphi (p\bar{E} + q\bar{E}) - \tau G \varphi \left(\frac{\partial Ln}{\partial t} + \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right)$$

$$+ \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0 \varphi}{G} dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0}{G} dp dq} - \tau G \frac{D\varphi}{Dt}$$

$$= g(\varphi) \quad (7)$$

C'est l'équation que nous devons résoudre.

4. **Résolution de l'équation de transfert par itération.** — L'équation à résoudre est de la forme : $\varphi = g(\varphi)$. Nous allons partir de la solution $\varphi_0=1$, qui correspond à la répartition maxwellienne pour laquelle $f=f_0\varphi_0=f_0$. Nous chercherons par une première itération la solution φ_1 , telle que :

$$\varphi_1 = g(\varphi_0) \quad (8)$$

Ensuite nous ferons une deuxième itération pour obtenir la solution φ_2 , solution qui sera obtenue par la relation :

$$\varphi_2 = g(\varphi_1) \quad (9)$$

Nous nous arrêterons à la deuxième itération.

1) **Calcul de φ_1 .** — (7) et (8), compte tenu de $\varphi_0=1$, conduisent à :

$$\varphi_1 = 1 + \tau G \left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \quad (10)$$

2) **Calcul de φ_2 .** — Nous avons maintenant à calculer φ_2 au moyen de l'équation (9) en utilisant les relations (7) et (10), soit :

$$\varphi_2 = 2\tau G (p\bar{E} + q\bar{E}) \varphi_1$$

$$- \tau G \left(\frac{\partial Ln}{\partial t} + \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \varphi_1 + \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0 \varphi_1}{G} dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0}{G} dp dq}$$

$$- \tau G \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} - \tau G \omega q \frac{\partial \varphi_1}{\partial y}$$

$$- \tau G \left[(\bar{E} + q\bar{B}) \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + (\bar{E} - p\bar{B}) \frac{\partial \varphi_1}{\partial q} \right] \quad (11)$$

φ_1 ayant la forme indiquée en (10).

Désignons par $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda, \nu$, les termes successifs du deuxième membre de (11).

$$\alpha = 2\tau G(p\bar{E} + q\bar{E})\varphi_1$$

$$\alpha = 2\tau G(p\bar{E} + q\bar{E}) + 2\tau^2 G^2(p\bar{E} + q\bar{E}) \left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right)$$

$$\beta = -\tau G \left(\frac{\partial Ln}{\partial t} + \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \varphi_1$$

$$\beta = -\tau G \left(\frac{\partial Ln}{\partial t} + \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) - \tau^2 G^2 \left(\frac{\partial Ln}{\partial t} + \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right)$$

$$\gamma = \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0 \varphi_1}{G} dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_0}{G} dp dq} = \frac{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(p^2+q^2)}}{\pi G} \left[1 + \tau G \left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \right] dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(p^2+q^2)}}{\pi G} dp dq}$$

$$\gamma = \frac{\frac{1}{G} - \tau \frac{\partial Ln}{\partial t}}{1} = 1 - \tau G \frac{\partial Ln}{\partial t}$$

$$\delta = -\tau G \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \tau^2 G^2 \left(-2q \frac{\partial \bar{E}}{\partial t} + \frac{\partial^2 Ln}{\partial t^2} + \omega q \frac{\partial^2 Ln}{\partial t \partial y} \right)$$

$$\lambda = -\tau G \omega q \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} = \tau^2 G^2 \omega q \left(-2q \frac{\partial \bar{E}}{\partial y} + \frac{\partial^2 Ln}{\partial t \partial y} + \omega q \frac{\partial^2 Ln}{\partial y^2} \right)$$

$$\nu = -\tau G \left[(\bar{E} + q\bar{B}) \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + (\bar{E} - p\bar{B}) \frac{\partial \varphi_1}{\partial q} \right]$$

$$-\frac{\nu}{\tau G} = (\bar{E} + q\bar{B}) \left[2\bar{E} \tau G + \tau \left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \frac{\partial G}{\partial p} \right] + (\bar{E} - p\bar{B}) \left[2\bar{E} - \omega \frac{\partial Ln}{\partial y} \right] \tau G + \tau \left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \frac{\partial G}{\partial q}$$

$$\text{Si nous posons } G' = \frac{\partial G}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\partial G}{\partial r^2} \times \frac{\partial r^2}{\partial p} = 2pG' \quad \text{et} \quad \frac{\partial G}{\partial q} = 2qG'$$

$$\nu = -\tau^2 G^2 \left[2\bar{E}(\bar{E} + q\bar{B}) + \left(2\bar{E} - \omega \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) (\bar{E} - p\bar{B}) \right] - 2\tau^2 G G' (p\bar{E} + q\bar{E}) \left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right)$$

Il en résulte finalement :

$$\begin{aligned} \varphi_2 = & 1 + \tau G \left[2p\bar{E} + 2q\bar{E} - 2 \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right] \\ & + \tau^2 G^2 \left[\left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right)^2 - 2q \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial t} + \omega q \frac{\partial \bar{E}}{\partial y} \right) + 2\omega q \frac{\partial^2 Ln}{\partial t \partial y} \right] \\ & + \tau^2 G^2 \left[\frac{\partial^2 Ln}{\partial t^2} + \omega^2 q^2 \frac{\partial^2 Ln}{\partial y^2} - 2\bar{E}(\bar{E} + q\bar{B}) - \left(2\bar{E} - \omega \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) (\bar{E} - p\bar{B}) \right] \\ & - 2\tau^2 G G' (p\bar{E} + q\bar{E}) \left(2p\bar{E} + 2q\bar{E} - \frac{\partial Ln}{\partial t} - \omega q \frac{\partial Ln}{\partial y} \right) \end{aligned}$$

3) Détermination des termes de φ_2 conduisant à des intégrales non nulles dans le calcul de la vitesse $\bar{u}$. — La vitesse moyenne $\bar{u}$ est donnée par la relation :

$$\bar{u} = \omega \bar{p} = \frac{\omega \int \int_{-\infty}^{+\infty} f(pq) dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} f(pq) dp dq} = \omega \int \int_{-\infty}^{+\infty} f(pq) dp dq$$

Soit :

$$\bar{u} = \frac{\omega}{\pi} \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-r^2} p \varphi_2 dp dq \quad (12)$$

Dans le calcul de la vitesse moyenne $\bar{u}$ suivant Ox, seuls certains termes conduisent à des intégrales non nulles. Notons $(\varphi_2)_u$ la somme de ces termes ; il est clair que seuls les termes de φ_2 à la fois impairs en p

et pairs en q fournissent des intégrales différentes de zéro, d'où :

$$(\varphi_2^*)_u = 2\bar{E}\tau pG + \left(-4\bar{E}\frac{\partial L n}{\partial t} + 2\bar{E}B - \omega\bar{B}\frac{\partial L n}{\partial y}\right)\tau^2 pG^2 + 2\bar{E}\frac{\partial L n}{\partial t}\tau^2 pGG'.$$

Soit, pour simplifier l'écriture, en appelant A, B, C, des quantités indépendantes de p et de q :

$$(\varphi_2^*)_u = ApG + BpG^2 + CpGG'$$

$$\text{et } \bar{u} = \frac{\omega}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-r^2} p^2 G(A + BG + CG') dp dq \quad (13)$$

5. **Choix d'un modèle pour la section efficace $\sigma(r)$ des collisions ions-neutres.** — $\Phi = \frac{1}{\sigma G}$ (§ 3.2) et

$\Phi \sim \sigma Nr$ [7] [23]. N est le nombre de molécules neutres ou de leurs agglomérats par unité de volume et σ la section efficace de collision. Pour pouvoir calculer les intégrales qui figurent dans l'expression de $\bar{u}$ et par analogie avec les théories actuelles des milieux ioniques tels que les solutions aqueuses d'ions, nous avons pris comme loi de variation de σ en

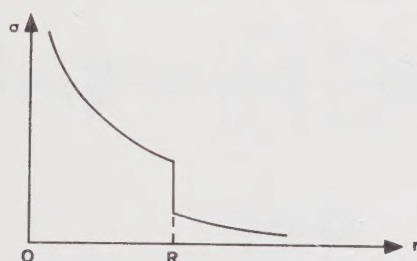


FIG. 2.

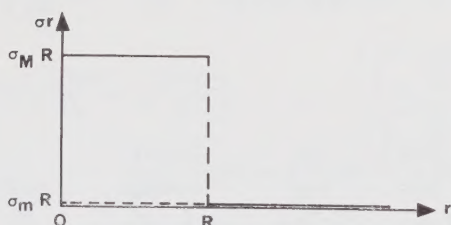


FIG. 3.

fonction de r , une loi simple représentée figures 2 et 3. σ a été choisie proportionnelle à l'inverse de r , car plus la vitesse du porteur de charge est importante, plus son libre parcours est grand et plus σ est petit. D'autre part, nous tenons compte du fait que les ions peuvent être « encagés » dans certains sites du réseau des neutres lorsque leur énergie cinétique n'est pas assez grande, en introduisant une discontinuité dans la variation de σ pour $r = R$, tel que :

$$R^2 = \frac{W}{kT},$$

et l'énergie cinétique correspondant à cette discontinuité est alors donnée par :

$$\frac{1}{2} m(u^2 + v^2) = W,$$

Des courbes représentatives de σ et σr (fig. 2 et 3), on déduit le graphe de la fonction $\Phi(r)$ (fig. 4) avec :

$$\Phi_M = \frac{1}{\tau}, \text{ soit } G = 1 \text{ quand } r < R$$

$$\Phi_m = \frac{1}{a\tau}, \text{ soit } G = a \text{ quand } r > R, \text{ avec } a \gg 1$$

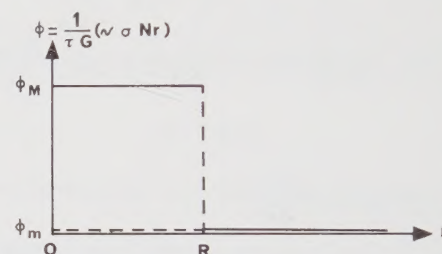


FIG. 4.

Il est évident que G passe progressivement de la valeur 1 à la valeur a quand r devient de l'ordre de grandeur de R , mais nous avons choisi ce modèle comme approximation pour simplifier les calculs.

6. **Calcul en régime stationnaire de la vitesse moyenne $\bar{u}$, et de la mobilité μ de l'ion en l'absence de champ magnétique.** — Nous allons évaluer successivement les termes de l'équation (13). Posons

$$p = r \cos \theta, \quad q = r \sin \theta$$

$$\begin{aligned} \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G e^{-r^2} p^2 dp dq &= \frac{A}{\pi} \int_0^\infty \frac{G e^{-r^2}}{2} r^2 d(r^2) \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta \\ &= \frac{A}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta \times \left[\int_0^R e^{-r^2} r^2 d(r^2) + a \int_R^\infty e^{-r^2} r^2 d(r^2) \right] \\ &= \frac{A}{2} \left\{ [e^{-r^2}(-r^2 - 1)]_0^R + a [e^{-r^2}(-r^2 - 1)]_R^{+\infty} \right\} \\ &= \frac{A}{2} [1 + (a - 1)(R^2 + 1)e^{-R^2}] \\ \frac{B}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G^2 e^{-r^2} p^2 dp dq &= \frac{B}{2} [1 + (a^2 - 1)(R^2 + 1)e^{-R^2}] \end{aligned}$$

Le terme en C est nul et l'on obtient pour $\bar{u}$:

$$\frac{\bar{u}}{\omega} = \frac{A}{2} [1 + (a-1)(R^2+1)e^{-R^2}] + \frac{B}{2} [1 + (a^2-1)(R^2+1)e^{-R^2}]$$

avec

$$\begin{cases} A = 2\bar{E}\tau \\ B = \left(2\bar{E}\bar{B} - 4\bar{E} \frac{\partial L_n}{\partial t} - \omega\bar{B} \frac{\partial L_n}{\partial y} \right) \tau^2 \end{cases}$$

soit :

$$\begin{aligned} \bar{u} = \omega\bar{E}\tau [1 + (a-1)(R^2+1)e^{-R^2}] \\ + \tau^2 \left(\bar{E}\bar{B}\omega - 2\bar{E}\omega \frac{\partial L_n}{\partial t} - \omega^2 \frac{\bar{B}}{2} \frac{\partial L_n}{\partial y} \right) [1 + (a^2-1)(R^2+1)e^{-R^2}] \end{aligned} \quad (15)$$

Les formules obtenues jusqu'ici restent valables pour l'étude du régime transitoire. En régime stationnaire, $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ et en revenant aux notations primitives, on a :

$$\begin{aligned} \bar{u} = \frac{\tau Q}{m} \left[1 + (a-1) \left(\frac{W}{kT} + 1 \right) e^{-\frac{W}{kT}} \right] E \\ + \left[1 + (a^2-1) \left(\frac{W}{kT} + 1 \right) e^{-\frac{W}{kT}} \right] \left(Q\bar{E} - kT \frac{\partial L_n}{\partial y} \right) \frac{B\tau^2 Q}{m^2} \end{aligned}$$

La mobilité moyenne de l'ion en l'absence de champ magnétique est alors :

$$\mu = \frac{\tau Q}{m} \left[1 + (a-1) \left(\frac{W}{kT} + 1 \right) e^{-\frac{W}{kT}} \right] \quad (16)$$

Remarque : La formule ainsi calculée de la mobilité moyenne d'un ion rappelle la formule donnée par Samoilov [8] [9] qui s'appuyait sur les travaux de Bernal et Fowler [10] [11], et ceux de Polissar [12] :

$$\mu = \frac{fF}{kT} l^2 j_0 e^{-\frac{W}{kT}}$$

où f désigne la force extérieure exercée sur l'ion par un champ électrique de 1 V/cm, F le Faraday, j_0 le nombre moyen de sauts effectués par les ions dans la direction du champ électrique, quand la barrière de potentiel à franchir dans cette direction est nulle. Il faut rapprocher de ces calculs ceux de Tran Cong [9], qui établit pour la mobilité moyenne d'un ion dans l'eau, la formule :

$$\mu = \mu^* e^{-\frac{W}{kT}}$$

où μ est la mobilité classique et μ^* la mobilité « effective ».

Signalons aussi que les théories de la viscosité des

liquides diélectriques conduisent à différentes formules, les plus connues étant :

$$\eta = A \exp. \frac{W}{kT} \quad (\text{ANDRADE-GUZMAN [13]})$$

$$\eta = BV^{-1/3} \exp. \frac{C}{\sqrt{V}} \quad (\text{ANDRADE [14]})$$

$$\eta = \frac{kT\tau_0}{\pi a \delta^2} \exp. \frac{W}{kT} \quad (\text{FRENKEL [15]})$$

$$\eta = \frac{N\delta}{V} (2\pi mkT)^{1/2} \exp. \frac{W}{kT} \quad (\text{EYRING [16]})$$

$$\eta = A \exp. \frac{B}{f} \quad (\text{DOOLITTLE [17]})$$

et les plus récentes :

$$\eta = \left(\frac{RT}{W} \right)^{1/2} \left(\frac{2mkT}{\rho^{2/3}} \right)^{1/2} \left[\exp. \left(\frac{W + p\varphi_h}{RT} \right) - 1 \right] \exp \frac{W}{RT} \quad (\text{WEYMANN [18]})$$

$$\eta = A_0 \exp. \left(\frac{W}{RT} + \gamma \frac{V_0}{V - V_0} \right) \quad (\text{MACEDO et LITOWITZ [19]})$$

Dans ces formules :

τ_0 est le temps de relaxation de la molécule,
 a le rayon de la molécule,
 δ la distance entre deux molécules voisines,
 f le libre volume moyen relatif séparant les molécules,
 V le volume du liquide,
 V_0 le volume occupé par les molécules,
 φ le volume d'une molécule,
 φ_h le volume des trous,
 N le nombre d'Avogadro,
 A, B, C, A_0, γ des constantes,
 p la pression.

Ces diverses relations conduisent à des expressions de forme analogue à (16).

Enfin la mobilité moyenne des électrons dans un solide est :

$$\mu = \frac{\tau Q}{m}$$

où τ est le libre temps moyen.

7. Calcul de la vitesse moyenne $\bar{v}$:

$$\bar{v} = \bar{\omega q} = \frac{\omega \int \int_{-\infty}^{+\infty} f(pq) q dp dq}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} f(pq) dp dq} = \omega \int \int_{-\infty}^{+\infty} f(pq) q dp dq,$$

soit :

$$\bar{v} = \frac{\omega}{\pi} \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-r^2} q \varphi_2 dp dq$$

Dans le calcul de $\bar{\varphi}$, seuls les termes de φ_2 à la fois pairs en p et impairs en q fourniront des intégrales non nulles : soit $(\varphi_2)_v$ la somme de ces termes,

$$(\varphi_2)_v = \left(2\bar{\varepsilon} - w \frac{\partial L n}{\partial y} \right) \tau q G + \left(-\bar{E}\bar{B} - 2\bar{\varepsilon} \frac{\partial L n}{\partial t} + w \frac{\partial L n}{\partial t} \frac{\partial L n}{\partial y} - \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial t} + w \frac{\partial^2 L n}{\partial t \partial y} \right) 2\tau^2 q G^2 + 2\bar{\varepsilon} \frac{\partial L n}{\partial t} \tau^2 q G G'.$$

Introduisons les quantités A' , B' , C' , indépendantes de p et de q , comme nous l'avions fait dans le calcul de $\bar{u}$ (§ 4.3).

$$(\varphi_2)_v = A' q G + B' q G^2 + C' q G G'$$

avec :

$$\begin{cases} A' = \tau \left(2\bar{\varepsilon} - w \frac{\partial L n}{\partial y} \right) \\ B' = 2\tau^2 \left(-\bar{E}\bar{B} - 2\bar{\varepsilon} \frac{\partial L n}{\partial t} + w \frac{\partial L n}{\partial t} \frac{\partial L n}{\partial y} - \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial t} + w \frac{\partial^2 L n}{\partial t \partial y} \right) \\ C' = 2\tau^2 \bar{\varepsilon} \frac{\partial L n}{\partial t} \end{cases}$$

II. Expressions reliant le phénomène magnéto-électrique stationnaire aux différents paramètres

1. **Force électromotrice magnéto-électrique stationnaire.** — L'application des relations établies dans la première partie aux diverses espèces d'ions présentes dans le milieu ionique permet d'interpréter le phénomène magnéto-électrique étudié. Considérons, par exemple, le cas de deux espèces d'ions de signes contraires : les ions positifs (indice p), et les ions négatifs (indice n). Si $Q_p = -Q_n = Q$, (17) entraîne :

$$\begin{cases} \bar{\varphi}_p = \mu_p \bar{\varepsilon} - \mu_p \frac{kT}{Q} \frac{\partial L n_p}{\partial y} + \mu_p^2 E B \Gamma_p \\ \bar{\varphi}_n = -\mu_n \bar{\varepsilon} - \mu_n \frac{kT}{Q} \frac{\partial L n_n}{\partial y} - \mu_n^2 E B \Gamma_n \end{cases} \quad (19)$$

L'intensité du courant suivant Oy étant supposée nulle (générateur sans débit) et la largeur Y de l'échantillon suivant Oy étant finie, $\bar{\varphi}_p = \bar{\varphi}_n = 0$ en régime stationnaire et :

$$\begin{cases} \bar{\varepsilon} = \frac{kT}{Q} \frac{\partial L n_p}{\partial y} + \mu_p E B \Gamma_p \\ \bar{\varepsilon} = -\frac{kT}{Q} \frac{\partial L n_n}{\partial y} - \mu_n E B \Gamma_n \end{cases} \quad (20)$$

$\bar{\varepsilon}$ peut s'écrire sous une forme plus symétrique par rapport à n et à p :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{kT}{2Q} \frac{\partial}{\partial y} \left[L \left(\frac{n_p}{n_n} \right) \right] + \frac{EB}{2} (\mu_p \Gamma_p - \mu_n \Gamma_n) \quad (20 \text{ bis})$$

$$\bar{\varphi} = \frac{w}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-r^2} q^2 (A' G + B' G^2 + C' G G') dp dq.$$

Le calcul est le même que celui indiqué pour $\bar{u}$. Seuls les coefficients A' , B' , C' ont changé. Donc :

$$\bar{\varphi} = \frac{A'}{2} w [1 + (a-1)(R^2 + 1)e^{-R^2}] + \frac{B'}{2} w [1 + (a^2 - 1)(R^2 + 1)e^{-R^2}]$$

Soit en revenant aux notations primitives :

$$\bar{\varphi} = \mu \bar{\varepsilon} - \mu \frac{kT}{Q} \frac{\partial L n}{\partial y} - \mu^2 E B \Gamma \quad (17)$$

avec

$$\Gamma = \frac{1 + (a^2 - 1)(R^2 + 1)e^{-R^2}}{[1 + (a-1)(R^2 + 1)e^{-R^2}]^2} \quad (18)$$

Remarquons que se retrouvent dans la relation (17) tous les termes habituels, à savoir celui qui correspond à un champ électrique de même direction, celui dû à la diffusion, et enfin celui correspondant à la loi de Laplace.

V_M étant la d. d. p. qui apparaît entre les faces de l'échantillon perpendiculaires à Oy . On prend :

$$V_M = \int_{-Y/2}^{+Y/2} \bar{\varepsilon} dy$$

ce qui entraîne que $V_M > 0$ lorsqu'il n'y a que des porteurs de charges positives (Y étant la largeur de l'échantillon). De (20 bis), on tire une première expression de V_M :

$$V_M = \frac{kT}{2Q} \left[L \frac{n_p(Y/2)}{n_p(-Y/2)} - L \frac{n_n(Y/2)}{n_n(-Y/2)} \right] + \frac{EBY}{2} (\mu_p \Gamma_p - \mu_n \Gamma_n) \quad (21)$$

En supposant que le milieu est partout électriquement neutre, soit $n_p = n_n = n$, on a :

$$V_M = \frac{EBY}{2} (\mu_p \Gamma_p - \mu_n \Gamma_n)$$

ce qui peut encore s'écrire, en introduisant l'intensité I du courant suivant Ox , et la conductibilité γ du milieu :

$$V_M = \frac{IB}{2Z\gamma} (\mu_p \Gamma_p - \mu_n \Gamma_n) \quad (22)$$

où Z est l'épaisseur de l'échantillon suivant Oz . Si on

exprime seulement que l'intensité du courant suivant Oy est nulle, soit $n_p \bar{\nu}_p - n_n \bar{\nu}_n = 0$, on tire de (19) :

$$\varepsilon = \frac{kT}{Q} \left(\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \right) \frac{\partial L n}{\partial y} + EB \left(\frac{\mu_p^2 \Gamma_p - \mu_n^2 \Gamma_n}{\mu_p + \mu_n} \right)$$

et on obtient pour V_m l'expression :

$$V_m = \frac{kT}{Q} \left(\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \right) L \left[\frac{n(Y/2)}{n(-Y/2)} \right] + \frac{IB}{\gamma Z} \left[\frac{\mu_p^2 \Gamma_p - \mu_n^2 \Gamma_n}{\mu_p + \mu_n} \right] \quad (23)$$

Cette expression de V_m est intéressante car, premièrement, elle montre que la force électromotrice magnéto-électrique stationnaire qui apparaît est la somme algébrique d'une f. e. m. de concentration et d'une f. e. m. correspondant à la force de Laplace; deuxièmement, appliquée au cas d'un conducteur électronique (comme un semi-conducteur mixte) elle conduit à :

$$V_m = \frac{IB}{neZ} \left[\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \right]$$

c'est-à-dire à la formule classique de la f. e. m. de Hall, dans ce cas.

2. Répartition des porteurs de charges suivant la direction Oy. — Des relations (20) on tire :

III. Vérifications expérimentales et calculs numériques

Nous allons appliquer les formules obtenues ci-dessus au cas particulier des solutions électrolytiques, pour lesquelles un certain nombre de résultats expérimentaux concernant des mesures de f. e. m. magnéto-électriques ont déjà été publiés [20] [21], ce qui nous permettra d'interpréter ces résultats.

1. Proportionnalité de la d. d. p. magnéto-électrique V_m mesurée avec $I, B, \frac{1}{Z}, \frac{1}{\gamma}$. — On peut supposer que ces milieux sont électriquement neutres et donc que (22) s'applique. Cette équation rend parfaitement compte de la proportionnalité observée.

2. Calcul de $L = \mu_p \Gamma_p - \mu_n \Gamma_n$. — Γ définie par (18) est une constante pour une espèce d'ions donnée. Pour des solutions électrolytiques de concentrations voisines d'un même soluté, μ_p et μ_n peuvent être considérés comme constants. L est donc, pour de telles solutions, une constante que l'on peut calculer à partir de $L = \frac{2V_m Z \gamma}{IB}$ (tableau I) : on peut voir que la constante de L est assurée à 8,7 p. 100 près dans le cas le plus défavorable.

3. Calcul de Γ et de W . — Les valeurs de L calculées au paragraphe précédent permettent d'écrire ($i=1$)

$$\frac{kT}{Q} \left(\frac{\partial L n_p}{\partial y} + \frac{\partial L n_n}{\partial y} \right) = -EB(\mu_p \Gamma_p + \mu_n \Gamma_n)$$

et en désignant par $n_p(0)$ et $n_n(0)$ respectivement les valeurs de $n_p(y)$ et de $n_n(y)$ en $y = 0$:

$$\frac{n_p(y)}{n_p(0)} \cdot \frac{n_n(y)}{n_n(0)} = \exp \left[-\frac{QEB}{kT} (\mu_p \Gamma_p + \mu_n \Gamma_n) y \right]$$

$$n(y) = n(0) \exp \left[-\frac{QEB}{2kT} (\mu_p \Gamma_p + \mu_n \Gamma_n) y \right] = n(0) e^{-\beta y}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{QEB}{2kT} (\mu_p \Gamma_p + \mu_n \Gamma_n).$$

Si n_0 est le nombre de ions de chaque espèce par unité de volume quand $B = 0$, la conservation du nombre total d'ions de chaque espèce s'écrit :

$$n_0 Y = \int_{-Y/2}^{+Y/2} n(y) dy = -\frac{n(0)}{\beta} (e^{-\beta Y/2} - e^{+\beta Y/2})$$

$$n(0) = \frac{n_0 \beta Y}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta Y}{2} \right)}$$

d'où :

$$n(y) = \frac{n_0 \beta Y}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta Y}{2} \right)} e^{-\beta y} \quad (24)$$

équations linéaires liant les Γ des i espèces d'ions considérées ici. On complète ce système en prenant pour Γ_H la valeur calculée à partir de $W_H = 9,5$ kcal/mol.g, énergie d'activation de conductibilité de l'ion H^+ , utilisée par Eigen [22]. On a donc :

$$\left\{ \begin{array}{ll} 10,3 \cdot 10^5 = 36,19 \Gamma_H & - 7,53 \Gamma_{Cl} \\ 17,5 \cdot 10^5 = 36,19 \Gamma_H & - 3,90 \Gamma_{CH_3CO_2} \\ - 27,6 \cdot 10^5 = 4,70 \Gamma_{Na} & - 7,53 \Gamma_{Cl} \\ - 29,1 \cdot 10^5 = 7,28 \Gamma_K & - 7,53 \Gamma_{Cl} \\ - 3,3 \cdot 10^5 = 7,28 \Gamma_K & - 6,91 \Gamma_{NO_3} \\ - 19,4 \cdot 10^5 = 5,10 \Gamma_{Cu} & - 7,89 \Gamma_{SO_4} \\ 4,1 \cdot 10^5 = 7,28 \Gamma_K & - 20,49 \Gamma_{OH} \\ 6,6 \cdot 10^5 = 4,70 \Gamma_{Na} & - 20,49 \Gamma_{OH} \\ 39,2 \cdot 10^5 = 7,25 \Gamma_{NH_4} & - 20,49 \Gamma_{OH} \end{array} \right.$$

Γ étant du même ordre de grandeur que le rapport de la d. d. p. magnéto-électrique mesurée V_m à celle qu'on peut calculer en faisant dans la formule $a = 1$, on voit aisément que $\Gamma \gg 1$, donc que $a \gg 1$.

Dans ces conditions, (18) peut s'écrire :

$$\Gamma \simeq \frac{eR^2}{R^2 + 1}$$

Les résultats numériques sont rassemblés dans le Tableau II.

TABLEAU I

Soluté	Concentration	γ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	μ_p ($\text{m}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_n ($\text{m}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$\frac{V_M Z}{2 \text{ IB}}$ ($\Omega\cdot\text{m}\cdot\text{T}^{-1}$)	L ($\text{m}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)	L_c ($\text{m}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)	L_L ($\text{m}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)
HCl	0,5 N	19,2	$36,19\cdot 10^{-8}$	$7,53\cdot 10^{-8}$	$0,49\cdot 10^{-3}$	$\left. \begin{array}{l} 9,4\cdot 10^{-3} \\ 9,8\cdot 10^{-3} \\ 11,3\cdot 10^{-3} \\ 9,4\cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 10,3\cdot 10^{-3} \\ \text{à } 8,7 \text{ p. } 100 \text{ près} \end{array}$	$-188,2\cdot 10^{-3}$	$198,5\cdot 10^{-3}$
	0,2 N	8,15			$1,20\cdot 10^{-3}$			
	0,1 N	4,20			$2,68\cdot 10^{-3}$			
	0,05 N	2,14			$4,40\cdot 10^{-3}$			
HClH_3CO_2	1 N	0,164	$36,19\cdot 10^{-8}$	$3,90\cdot 10^{-8}$	$104\cdot 10^{-3}$	$\left. \begin{array}{l} 17,0\cdot 10^{-3} \\ 16,9\cdot 10^{-3} \\ 18,1\cdot 10^{-3} \\ 17,8\cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 17,5\cdot 10^{-3} \\ \text{à } 3,4 \text{ p. } 100 \text{ près} \end{array}$	$-225,5\cdot 10^{-3}$	$243,0\cdot 10^{-3}$
	0,2 N	0,0917			$184\cdot 10^{-3}$			
	0,15 N	0,0763			$238\cdot 10^{-3}$			
	0,1 N	0,057			$312\cdot 10^{-3}$			
NaCl	0,1 N	1,165	$4,70\cdot 10^{-8}$	$7,53\cdot 10^{-8}$	$-24,8\cdot 10^{-3}$	$\left. \begin{array}{l} -28,9\cdot 10^{-3} \\ -28,3\cdot 10^{-3} \\ -26,2\cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \begin{array}{l} -27,6\cdot 10^{-3} \\ \text{à } 4,9 \text{ p. } 100 \text{ près} \end{array}$	$57,6\cdot 10^{-3}$	$-85,2\cdot 10^{-3}$
	0,05 N	0,60			$-47,2\cdot 10^{-3}$			
	0,03 N	0,37			$-70,8\cdot 10^{-3}$			
KCl	0,1 N	1,40	$7,28\cdot 10^{-8}$	$7,53\cdot 10^{-8}$	$-20,8\cdot 10^{-3}$	$-29,1\cdot 10^{-3}$	$4,2\cdot 10^{-3}$	$-33,3\cdot 10^{-3}$
KNO_3	0,1 N	1,31	$7,28\cdot 10^{-8}$	$6,91\cdot 10^{-8}$	$-2,54\cdot 10^{-3}$	$-3,3\cdot 10^{-3}$	$-5,8\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-3}$
CuSO_4	0,15 N	1,55	$5,10\cdot 10^{-8}$	$7,89\cdot 10^{-8}$	$-12,0\cdot 10^{-3}$	$\left. \begin{array}{l} -18,6\cdot 10^{-3} \\ -18,2\cdot 10^{-3} \\ -20,0\cdot 10^{-3} \\ -20,5\cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \begin{array}{l} -19,4\cdot 10^{-3} \\ \text{à } 5,9 \text{ p. } 100 \text{ près} \end{array}$		
	0,10 N	1,10			$-16,6\cdot 10^{-3}$			
	0,075 N	0,794			$-25,2\cdot 10^{-3}$			
	0,05 N	0,644			$-31,8\cdot 10^{-3}$			
KOH	0,2 N	5,15	$7,28\cdot 10^{-8}$	$20,49\cdot 10^{-8}$	$-0,8\cdot 10^{-3}$	$4,1\cdot 10^{-3}$	$101,6\cdot 10^{-3}$	$-97\cdot 10^{-3}$
NaOH	0,2 N	4,63	$4,70\cdot 10^{-8}$	$20,49\cdot 10^{-8}$	$1,44\cdot 10^{-3}$	$\left. \begin{array}{l} 6,7\cdot 10^{-3} \\ 6,5\cdot 10^{-3} \\ 6,7\cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 6,6\cdot 10^{-3} \\ \text{à } 1,5 \text{ p. } 100 \text{ près} \end{array}$	$135,0\cdot 10^{-3}$	$-128,6\cdot 10^{-3}$
	0,1 N	2,38			$2,74\cdot 10^{-3}$			
	0,05 N	1,22			$5,48\cdot 10^{-3}$			
NH_4OH	0,4 N	0,0843	$7,25\cdot 10^{-8}$	$20,49\cdot 10^{-8}$	$466\cdot 10^{-3}$	$\left. \begin{array}{l} 39,3\cdot 10^{-3} \\ 39,2\cdot 10^{-3} \\ 39,1\cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 39,2\cdot 10^{-3} \\ \text{à } 0,3 \text{ p. } 100 \text{ près} \end{array}$	$118,5\cdot 10^{-3}$	$-79,2\cdot 10^{-3}$
	0,2 N	0,062			$632\cdot 10^{-3}$			
	0,15 N	0,054			$724\cdot 10^{-3}$			

TABLEAU II

Ion	$\Gamma \cdot 10^{-5}$	R^2	$W(\text{kcal/mole g})$
H^+	4,1	15,7	9,5
Na^+	23,6	17,6	10,6
K^+	15,0	17,1	10,3
NH_4^+	19,8	17,4	10,5
OH^-	5,1	16,0	9,6
Cl^-	18,4	17,3	10,5
NO_3^-	16,3	17,2	10,4
CH_3CO_2^-	33,6	18,0	10,8

4. Exemples numériques. — (24) peut s'écrire :

$$\log \frac{n(y)}{n_0} = -\beta y + \log \frac{\beta Y}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta Y}{2} \right)}$$

équation d'une droite dont l'ordonnée à l'origine est la valeur du logarithme du rapport de la concentration en $y = 0$ et de la concentration initiale et dont la pente est la grandeur du gradient du logarithme de la

concentration sur l'axe des y . En reportant cette expression dans (23) on tire :

$$V_M = \frac{\text{IB}}{2Z\gamma} (L_c + L_L)$$

avec

$$L_c = -\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} (\mu_p \Gamma_p + \mu_n \Gamma_n) \quad \text{et} \quad L_L = 2 \frac{\mu_p^2 \Gamma_p - \mu_n^2 \Gamma_n}{\mu_p + \mu_n}$$

où L_c et L_L sont des grandeurs de même nature que L calculé au paragraphe 2 ci-dessus et qui, dans V_M , représentent, au facteur $\text{IB}/2Z\gamma$ près, la contribution de la f. e. m. de concentration et de la f. e. m. correspondant à la force de Laplace, respectivement.

Les valeurs numériques de L_c et L_L qui ne dépendent, avec l'approximation du paragraphe 2 ci-dessus, que de la nature de l'électrolyte sont reportées dans les deux dernières colonnes du tableau I. A titre d'exemple, les valeurs numériques de β sont données dans le tableau III pour quelques électrolytes, dans le cas particulier d'une solution décimale avec $I = 0,5 \text{ mA}$, $B = 0,5 \text{ T}$ et $Z = 1 \text{ mm}$.

TABLEAU III

Électrolyte	HCl	HCH ₃ CO ₂	NaCl	KCl	KNO ₃	NaOH
β	27,2	1958	85,2	70,5	67,6	36,1

On voit que dans le cas des électrolytes peu dissociés, tel l'acide acétique, la variation de concentration le long de l'axe des y est très grande.

CONCLUSION

Nous venons de montrer que la théorie de l'effet magnéto-électrique dans un milieu ionique que nous avons développée, rend compte, à partir d'un modèle simple mais adapté, des résultats expérimentaux obser-

vés dans le cas particulier des solutions aqueuses d'électrolytes. Il est sans doute possible en changeant le modèle si besoin est, d'étendre cette théorie à d'autres milieux ioniques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. H. PUTLEY. — The Hall effect and related phenomena, Butterworths, 1960.
- [2] C. KITTEL. — *Éléments de Physique statistique*, Dunod, 1961.
- [3] A. SOMMERFELD. — *Thermodynamics and statistical mechanics*, Academic press, 1964.
- [4] R. JANCEL et T. KAHAN. — *Electrodynamique des plasmas*, Dunod, 1963.
- [5] F. REIF. — *Statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, 1965.
- [6] M. BORN et H. S. GREEN. — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, A, 188, 10.
- [7] J. L. DELCROIX. — *Physique des plasmas*, tome II, Dunod, 1966.
- [8] O. YA. SAMOILOV. — *Structure of aqueous electrolyte solutions and the hydration of ions*, Consultants bureau, New York, 1965.
- [9] K. TRAN-CONG. — *Thèse de 3^e cycle*, Lyon, 1969.
- [10] J. B. BERNAL et R. H. FOWLER. — *J. chem. Phys.*, 1933, 1, 515.
- [11] J. B. BERNAL, R. H. FOWLER et USPEKHI. — *Fiz Nauk*, 1934, 14, 586.
- [12] M. J. POLISSAR. — *J. chem. Phys.*, 1938, 6, 833.
- [13] E. N. ANDRADE et J. GUZMAN. — *Ann. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1914, 11, 353.
- [14] E. N. ANDRADE. — *Phil. Mag.*, 1934, 17, 497, 698.
- [15] J. FRENKEL. — *Kinetic theory of liquids*, Oxford Clarendon Press, 1947.
- [16] H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 283.
- [17] A. K. DOOLITTLE et D. B. DOOLITTLE. — *J. Appl. Phys.*, 1957, 28, 901.
- [18] H. D. WEYMAN. — *Kolloid Z.*, 1962, 181, 131.
- [19] P. B. MACEDO et T. A. LITOVITZ. — *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 245.
- [20] P. MERGAULT et J. PAGES-NELSON. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1964, 259, 4656.
- [21] P. MERGAULT et J. PAGES-NELSON. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1969, 269 C, 12.
- [22] M. EIGEN et L. DE MAEYER. — *The Structure of electrolytic solutions*, Hamer W. J., John Wiley and Sons, 1959.
- [23] R. PAPOULAR. — *Phénomènes électriques dans les gaz*, Dunod, 1963.

